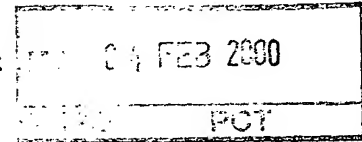


PCT/JP 99/06986

10.12.99

JP 99/6986  
4  
日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



09/856468

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 7月 1日

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第187823号

出願人  
Applicant(s):

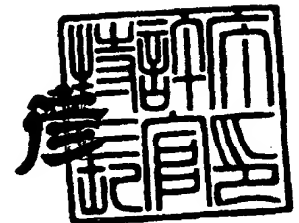
積水化成品工業株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 1月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特平11-3094760

【書類名】 特許願  
【整理番号】 103915  
【提出日】 平成11年 7月 1日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C08J 9/16  
C08L 67/00

【発明者】

【住所又は居所】 奈良県天理市富堂町 1 5 6 - 1 1

【氏名】 平井 孝明

【発明者】

【住所又は居所】 京都府相楽郡木津町相楽川の尻 2 7 - 7

【氏名】 中山 新平

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県近江八幡市中小森町 6 5 9 - 1 5

【氏名】 森岡 郁雄

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県守山市守山 4 - 1 - 1 4 - 2 0 3

【氏名】 松村 英保

【特許出願人】

【識別番号】 000002440

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満二丁目 4 番 4 号

【氏名又は名称】 積水化成品工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075155

【弁理士】

【氏名又は名称】 亀井 弘勝

【選任した代理人】

【識別番号】 100087701

【弁理士】

【氏名又は名称】 稲岡 耕作

【選任した代理人】

【識別番号】 100101328

【弁理士】

【氏名又は名称】 川崎 実夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010799

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401517

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子とその製造方法ならびにそれを用いた発泡成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶融張力が 0.7～3 g に調整された熱可塑性ポリエステル系樹脂からなり、連続気泡率が 5～35 %であることを特徴とする熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。

【請求項 2】

嵩密度が 0.01～0.1 g/cm<sup>3</sup>である請求項 1 記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を製造する方法であって、溶融張力を 0.7～3 g に調整しうる量の溶融張力改質剤が添加された熱可塑性ポリエステル系樹脂を高圧溶融下、発泡剤と混合して予備発泡させたのち切断することを特徴とする熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子の製造方法。

【請求項 4】

予備発泡させたのち切断して得た予備発泡粒子を、さらに加圧状態の気体で含浸したのち加熱して再発泡させることで、その嵩密度を調整する工程を少なくとも 1 回行う請求項 3 記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 または 2 記載の熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を型内発泡成形して製造された、密度が 0.01～0.1 g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とする発泡成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、型内発泡成形に用いる熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子とその効率的な製造方法、ならびに上記予備発泡粒子を使用して、型内発泡成形によって製造された発泡成形体に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

熱可塑性ポリエステル系樹脂は剛性が大きく、形状安定性がよく、しかも耐薬品性などにもすぐれるという、ポリスチレンやポリエチレンには見られないすぐれた性質を有している。

そこで熱可塑性ポリエステル系樹脂を発泡させて、軽量で、しかも耐熱性、断熱性、緩衝性、耐薬品性などにすぐれた発泡成形体を製造することが企図されている。

#### 【0003】

熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、たとえばジカルボン酸としてのテレフタル酸と、ジオールとしてのエチレングリコールとを重縮合反応するなどして合成されるポリエチレンテレフタレート（PET）などが、最も一般的に使用される。

熱可塑性ポリエステル系樹脂の発泡成形体を製造する方法の1つとして、ポリスチレンやポリエチレンなどの場合と同様に、樹脂の粒子を所定の嵩密度に予備発泡させて予備発泡粒子を製造し、この予備発泡粒子を発泡成形体の形状に対応した金型に充てんしたのち、型内にスチームを吹き込むなどして加熱、膨張させるとともに、粒子同士を熱融着させて発泡成形体を製造する、いわゆる型内発泡成形法がある。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記の型内発泡成形法で製造される従来の熱可塑性ポリエステル系樹脂の発泡成形体は、型内発泡成形後の型出し時の熱収縮が大きいために、当該型内発泡成形に使用する金型を、目的とする発泡成形体の寸法よりもかなり大きめに作らなければならないという問題がある。

#### 【0005】

とくに、その密度が $0.1\text{ g/cm}^3$ 以下といった低密度の、軽量の発泡成形体を製造すべく、一旦製造した予備発泡粒子を加圧状態の気体で含浸し、ついで加熱して再発泡させることで高密度を調整した予備発泡粒子を型内発泡成形に使用した場合には、発泡成形体が、型出し時の熱収縮率がおよそ2%を超えるような熱収縮の大きなものとなるおそれがあり、とくに寸法精度が要求される工業用部材などの用途での使用が困難となる。

【0006】

また板状成形体の成形においては、上記のように熱収縮が大きいと、所定の密度を有する発泡成形体を製造するために、型出し後の熱収縮を見越して、型内発泡成形時に大きめの発泡成形体をつくり、その成形体を切断して所定の寸法にしなければならず、その分だけ材料のロスが大きいという問題もある。

さらに、大きな熱収縮が発生すると、発泡成形体の表面にシワが入るなどしてその外観が悪化するおそれもある。

【0007】

本発明の主たる目的は、型出し時の熱収縮が小さいために上記のような種々の問題を生じない良好な発泡成形体を製造できる、新規な熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を提供することにある。

また本発明の他の目的は、かかる熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を効率的に製造する製造方法を提供することにある。

【0008】

また本発明のさらに他の目的は、上記予備発泡粒子を使用して製造された、型出し時の熱収縮が小さい上、密度が小さくて軽量の熱可塑性ポリエステル系樹脂の発泡成形体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、発明者らが、従来の熱可塑性ポリエステル系樹脂製の予備発泡粒子について種々、検討したところ、以下の事実が明らかとなった。

- ① 型内発泡成形がおよそ $100^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で行われるのに対し、熱可塑性ポ

リエステル系樹脂のガラス転移温度はおよそ70℃程度と低いために、型出し後、発泡成形体の温度が上記のガラス転移温度より高い間、樹脂は軟化状態にあり、外力に耐えうる十分な強度を有していない。

② 従来の予備発泡粒子は、複数のセルが外部と連通した連続気泡構造の割合を示す連続気泡率が5%未満と小さく、そのほぼ全体が、個々のセルが気泡壁によって仕切られて独立した独立気泡構造を呈する。

③ 熱可塑性ポリエステル系樹脂は本来的にガスバリアー性が高いために、ガスが、気泡壁を通して各セル間、およびセルの内外を流通することがほとんどない。

④ それゆえ、型内発泡成形後の型出しによって各独立セル内のガスが冷却されて熱収縮すると、発泡成形体は、セル内外の圧力差に耐えることができず、その全体が大きく熱収縮してしまう。

#### 【0010】

そこで発明者らは、予備発泡粒子の連続気泡率を5%以上に高めて、発泡成形体のセル間、およびセルの内外でのガスの流通を促進して、型出し後の冷却によるガスの熱収縮と、それに伴うセル内外の圧力差とを緩和することで、型出し時の発泡成形体の熱収縮を抑制すべく、予備発泡粒子の製造時に、その連続気泡率に影響を及ぼす熱可塑性ポリエステル系樹脂の特性値についてさらに検討を行った。

#### 【0011】

その結果、予備発泡粒子の原料として使用される熱可塑性ポリエステル系樹脂の溶融張力が、当該予備発泡粒子の連続気泡率と密接に関わっており、溶融張力をこれまでよりも下げてやると、予備発泡時に気泡壁が破れるいわゆる破泡の発生する率が高くなるために、予備発泡粒子の連続気泡率を5%以上として、発泡成形体の熱収縮を小さくできる可能性のあることがわかった。

#### 【0012】

すなわち未改質の熱可塑性ポリエステル系樹脂は、溶融粘度および溶融張力が低すぎて、そのままでは発泡成形に使用できないため、それを改善して良好に発泡させるべく、通常は、たとえば酸無水物などの溶融張力改質剤を添加して、そ

の溶融張力を高めることが行われている。

たとえば押出機を用いて、シートや板などの発泡成形体を直接に押出発泡成形する押出発泡成形法の分野では、溶融張力が0.06g程度と低いためにそのままでは発泡成形が困難であった未改質のPETを、溶融張力改質剤の添加によって改質して、溶融張力を18.21g程度まで上昇させることで、破泡のない良好な発泡成形体を製造可能としたことなどが報告されている〔“DEVELOPMENT OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE FOAM (ポリエチレンテレフタレート発泡体の開発)”、ANTEC '93要旨集II、第1257頁〕。

【0013】

型内発泡成形法においても同様であって、従来は、良好な発泡成形体を得るために熱可塑性ポリエステル系樹脂の溶融張力を高くする必要があり、そのため予備発泡粒子は、先に述べたように連続気泡率が低いほどよいと考えられていた。

発明者らは、上記の問題に鑑みて、予備発泡粒子の連続気泡率を5%以上に高めることのできる、熱可塑性ポリエステル系樹脂の溶融張力の範囲について検討した結果、当該溶融張力を3g以下に調整してやればよいことを見出した。

【0014】

しかし、熱可塑性ポリエステル系樹脂の溶融張力をあまりに下げすぎると、下記の問題が発生することが判明した。

(a) 溶融張力を下げすぎて、連続気泡率が高くなりすぎると、樹脂の発泡力が不足するために、十分に発泡した高密度の小さい予備発泡粒子を製造するのが容易でない。

(b) とくに前記のように、一旦製造した予備発泡粒子を再発泡させて、より高密度の小さい予備発泡粒子を製造することは殆ど不可能に近い。

(c) それゆえ製造された予備発泡粒子は高密度が大きい上、連続気泡率が高すぎるために型内発泡成形性が悪く、当該予備発泡粒子を用いて型内発泡成形しても粒子同士が十分に融着しないので、良好な発泡成形体を得られない。

【0015】

そこで再発泡性や型内発泡成形性にすぐれ、粒子同士が十分に融着した良好な発泡成形体を製造しうる、十分に発泡した高密度の小さい予備発泡粒子を得るべ



く、当該予備発泡粒子の連続気泡率の上限値と、それを達成するために必要な熱可塑性ポリエステル系樹脂の溶融張力の下限值とについてさらに検討した結果、本発明を完成するに至った。

## 【0016】

すなわち本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子は、溶融張力が0.7～3gに調整された熱可塑性ポリエステル系樹脂からなり、連続気泡率が5～35%であることを特徴とするものである。

上記の0.7～3gという溶融張力の数値から明らかなように本発明においては、前述した公知の、熱可塑性ポリエステル系樹脂のレオロジー領域（溶融張力18.21g）とは明らかに異なる、全く新規な数値範囲で、その溶融張力を調整する必要がある。

## 【0017】

上記本発明の予備発泡粒子を製造するための、本発明の製造方法は、溶融張力を0.7～3gに調整しうる量の溶融張力改質剤が添加された熱可塑性ポリエステル系樹脂を高圧溶融下、発泡剤と混合して予備発泡させたのち切断することを特徴とするものである。

かかる本発明の製造方法によれば、一般にガスバリアー性が高いために多大な時間を要する、熱可塑性ポリエステル系樹脂に発泡剤を含浸させる工程を省略できるため、時間、コストおよび手間を省いて、上記のようにすぐれた特性を有する本発明の予備発泡粒子を、効率的に生産性よく製造することが可能となる。

## 【0018】

また上記の製造方法によれば、本来的に結晶性である熱可塑性ポリエステル系樹脂が長時間に亘って高温にさらされることがないため、製造される予備発泡粒子の結晶化度を低くして、型内発泡成形時の発泡融着性の低下を抑制できるという効果もある。

さらに本発明の発泡成形体は、上記本発明の熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を型内発泡成形して製造された、密度が0.01～0.1g/cm<sup>3</sup>であることを特徴とするものである。

## 【0019】

かかる本発明の発泡成形体は、上記のように密度が小さくて軽量で、しかも耐熱性、断熱性、緩衝性、耐薬品性などにすぐれるという、熱可塑性ポリエステル系樹脂製の発泡成形体の持つ利点はそのまま維持しつつ、型出し時の熱収縮が小さいものとなる。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を説明する。

〈熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子とその製造方法〉

本発明の予備発泡粒子は、前記のように溶融張力が 0. 7 ～ 3 g に調整された熱可塑性ポリエステル系樹脂からなり、その連続気泡率が 5 ～ 3 5 % であることを特徴とするものである。

【 0 0 2 1 】

熱可塑性ポリエステル系樹脂の溶融張力が上記の範囲未満では、気泡壁の強度が不十分となって、先に述べたように発泡時に、破泡の発生する率が高くなりすぎるために、樹脂の発泡力が不足して、十分に発泡した嵩密度の小さい予備発泡粒子が得られない。また、かかる予備発泡粒子は連続気泡率が 3 5 % を超えるために型内発泡成形性が悪く、粒子同士が十分に融着した良好な発泡成形体を製造することができない。

【 0 0 2 2 】

一方、溶融張力が前記の範囲を超えた場合には、やはり先に述べたように破泡が殆ど発生しないために、得られる予備発泡粒子は、その連続気泡率が 5 % 以下となってしまい、型出し時の熱収縮が小さい良好な発泡成形体を製造することができない。また、かかる溶融張力の高い熱可塑性ポリエステル系樹脂を、たとえば後述するように押出機などを用いて、高圧溶融下、発泡剤と混合したのち予備発泡させ、ついで切断して予備発泡粒子を製造する際には、フラクチャーが発生して良好な予備発泡粒子を製造できないという問題も生じる。

【 0 0 2 3 】

なお熱可塑性ポリエステル系樹脂の溶融張力は、上記各特性のバランスなどを考慮して、より良好な予備発泡粒子、および発泡成形体を製造することを考慮す

ると、前記の範囲内でもとくに 0.9 ~ 2.5 g 程度であるのが好ましく、1 ~ 2 g 程度であるのがさらに好ましい。

熱可塑性ポリエステル系樹脂の溶融張力を前記の範囲内に調整するには、前述した溶融張力改質剤の添加量を調整すればよい。

【0024】

添加量の範囲は溶融張力改質剤の種類などによっても異なるが、概して、熱可塑性ポリエステル系樹脂 100 重量部に対して 0.05 ~ 0.3 重量部程度、好ましくは 0.06 ~ 0.28 重量部程度、とくに好ましくは 0.08 ~ 0.26 重量部程度の溶融張力改質剤を添加することで、その溶融張力を前記の範囲内に調整することが可能である。

【0025】

かかる溶融張力改質剤としては、たとえばグリシジルフタレートのようなエポキシ化合物、ピロメリット酸二無水物のような酸無水物、炭酸ナトリウムのような I a、II a 族の金属化合物、オキサゾリン化合物、多カルボン酸化合物などの従来公知の種々の化合物があげられる。これらの化合物はそれぞれ単体で利用できる他、二種以上を併用してもよい。

【0026】

本発明の予備発泡粒子は、上記の溶融張力改質剤を添加し、溶融混合して、あらかじめその溶融張力を前記所定の範囲に調整しておいた熱可塑性ポリエステル系樹脂に、従来同様に発泡剤を含浸させたのち、加熱して予備発泡させるとともに粒子化して製造してもよい。

ただし、熱可塑性ポリエステル系樹脂に発泡剤を含浸させる工程を省略して時間、コストおよび手間を省くとともに、製造される予備発泡粒子の結晶化度を低くして、型内発泡成形時の発泡融着性の低下を抑制するためには、所定量の溶融張力改質剤が添加された熱可塑性ポリエステル系樹脂を高圧溶融下、発泡剤と混合し、予備発泡させて予備発泡体を得たのち、これを切断して予備発泡粒子を製造する本発明の製造方法が、好適に採用される。

【0027】

またこの際、上記熱可塑性ポリエステル系樹脂と溶融張力改質剤とは、この両

者をあらかじめ所定の割合で溶融混合して、溶融張力を前記所定の範囲に調整しておいたものを製造原料として、上記の製造方法に使用してもよいが、予備発泡粒子の製造状態を確認しながらその溶融張力を細かく調整できることから、上記両者をあらかじめ溶融混合せずに別々に、上記の製造方法に使用するのが好ましい。

【0028】

熱可塑性ポリエステル系樹脂を高圧溶融下、発泡剤と混合して予備発泡させる具体的な方法としては、押出機を用いた押出發泡法が効率的であり、好ましい。

使用できる押出機はとくに限定されず、通常この種の押出發泡成形に使用される単軸押出機、二軸押出機などであり、さらにはこれらを連結したタンデム型であっても良いが、十分な溶融、混合能力を有する押出機が好ましい。

【0029】

押出機の口金としてはいろいろなものを使用することができるが、充てん性の良い予備発泡粒子を効率的に作ることができることから、複数のノズルが配置されたマルチノズル口金が最も適している。

予備発泡体の冷却方法としては、空冷や水冷のほか、温度調整された冷却装置に接触させるなど、いろいろな方法を用いることができる。

【0030】

予備発泡体の冷却はできる限り速やかに行い、結晶化が過度に進行するのを抑制することが重要である。

このようにして製造した各種形状の予備発泡体を適宜、切断して円柱状、角状、チップ状などとする事で予備発泡粒子が完成する。

上記予備発泡体の冷却と切断は、適宜のタイミングで行うことができる。

【0031】

たとえば、口金より押し出された予備発泡体を、発泡中ないし発泡完了後の任意の時点で水中に通すなどして冷却した後、ペレタイザーなどを用いて所定の形状、大きさに切断してもよい。

また口金から押し出された、発泡完了直前もしくは発泡完了直後でかつ冷却前の予備発泡体をすぐさま切断したのち、冷却してもよい。

【0032】

製造された予備発泡粒子はそのまま、型内発泡成形に使用することもできるが、さらに必要に応じて、前記のように加圧状態の気体で含浸したのち加熱する工程を行って再発泡させることで、その嵩密度を調整するのが好ましい。

再発泡の工程は、場合によっては2回以上、繰り返し行ってもよい。

上記再発泡の工程で使用する気体としては、たとえば窒素、炭酸ガス、ヘリウム、ネオン、アルゴン、酸素及びこれらの混合物などの、常温、常圧でガス状を呈する種々の気体が使用される。

【0033】

上記気体を予備発泡粒子に含浸させる際の含浸圧力は0.1～10MPa程度、とくに0.2～7MPa程度、なかんずく0.3～5MPa程度であるのが好ましい。また含浸時間は、使用する気体の種類にもよるが、およそ15分～48時間程度、とくに30分～24時間程度、なかんずく1～12時間程度であるのが好ましい。

【0034】

気体が含浸された予備発泡粒子を再発泡させる際の加熱媒体としては、たとえば熱風、温水、スチーム、加熱オイル、加熱ガスなどがあげられるが、加熱、再発泡後の予備発泡粒子の取り扱い性のよさや、再発泡の効率などを考慮すると、熱風、温水またはスチームが好適に使用される。

かくして製造される予備発泡粒子の嵩密度は、当該予備発泡粒子を型内発泡成形して製造される発泡成形体の密度などに応じて適宜、調整できるが、通常は、先に述べたように発泡成形体とほぼ等しい嵩密度であるのが好ましい。

【0035】

たとえば密度が0.01～0.1g/cm<sup>3</sup>程度であるような軽量の発泡成形体を製造するためには、予備発泡粒子の嵩密度が上記と同程度、すなわち0.01～0.1g/cm<sup>3</sup>程度であるのが好ましい。

上記のように嵩密度の小さい予備発泡粒子を製造する場合は、押出發泡法によって直接に製造するよりも、一旦、押出發泡法によって製造した予備発泡粒子を原料として使用して、上述した再発泡法によって、その嵩密度を上記の範囲内に

調整するのが好ましい。

【0036】

再発泡法によって、上記のように嵩密度が $0.01 \sim 0.1 \text{ g/cm}^3$ 程度であるような予備発泡粒子（「二次予備発泡粒子」とする）を製造するためには、その原料である、押出發泡法によって製造される予備発泡粒子（「一次予備発泡粒子とする」）の嵩密度を $0.05 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ 程度、とくに $0.07 \sim 0.40 \text{ g/cm}^3$ 程度に調整するのが好ましい。

【0037】

嵩密度が上記の範囲未満では気泡壁が薄くなるために、再発泡後の二次予備発泡粒子の連続気泡率が高くなって、型内発泡成形性が悪化する。一方、嵩密度が上記の範囲を超えるものは、再発泡によって前記の嵩密度を達成するために発泡の倍率をかなり大きくしなければならぬので、再発泡後の二次予備発泡粒子の発泡力が低下して、やはり型内発泡成形性が悪化する。

【0038】

それゆえこのいずれの場合にも型内発泡成形時に良好な融着性が得られないために、発泡成形体の機械的強度が低下するおそれがある。

また上記一次予備発泡粒子の平均気泡径は、およそ $0.1 \sim 0.8 \text{ mm}$ 程度であるのが好ましい。

平均気泡径が上記の範囲未満では気泡壁が薄くなるために、やはり再発泡後の二次予備発泡粒子の連続気泡率が高くなって、型内発泡成形性が悪化する。このため型内発泡成形時に良好な融着性が得られず、発泡成形体の機械的強度が低下するおそれがある。

【0039】

また一方、平均気泡径が上記の範囲を超えるものは、再発泡後の二次予備発泡粒子の表面の凹凸が大きくなり、この凹凸が、型内発泡成形時に粒子の融着を妨げるために、やはり良好な融着性が得られず、発泡成形体の機械的強度が低下するおそれがある。また、発泡成形体の気泡径が大きくなって、その外觀が悪くなるおそれもある。

【0040】

なお一次予備発泡粒子の平均気泡径は、上記の範囲内でもとくに0.15~0.7mm程度であるのが好ましく、0.2~0.6mm程度であるのがさらに好ましい。

熱可塑性ポリエステル系樹脂の発泡体の平均気泡径を調整する方法として、特開平10-316790号公報の第7欄12~16行、および各実施例には、気泡調整剤としてタルクを使用することが記載されている。

#### 【0041】

しかしタルクなどの無機化合物や、あるいは有機金属化合物などが、熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化を促進することは既に知られている〔たとえば「飽和ポリエステル樹脂ハンドブック」日刊工業社刊、湯木和男編、1989年12月22日初版1刷発行の第389頁の表6.5「PETの結晶化速度に影響を及ぼす核剤の効果」など〕。

#### 【0042】

それゆえ、タルクのような結晶化を促進する化合物を気泡調整剤として使用すると、樹脂の結晶化が促進されて、型内発泡成形時に融着不良を引き起こすため、好ましくない。

一次予備発泡粒子の平均気泡径を前記の範囲内に調整するには、結晶化に影響を及ぼさない気泡調整剤を使用するか、または押出發泡法によって一次予備発泡粒子を製造する際の樹脂の溶融張力、および金型から押出す際のせん断速度を調整するのが好ましい。

#### 【0043】

なお後者の方法によって一次予備発泡粒子の平均気泡径を調整する際には、樹脂の溶融張力が、本発明では、前記のように0.7~3gに限定されるので、主として金型から押出す際のせん断速度を調整すればよい。具体的には、せん断速度を速くするほど気泡を小さくすることができる。

前記の平均気泡径を得るのに適したせん断速度の範囲は、およそ3000~30000sec<sup>-1</sup>程度、とくに4000~25000sec<sup>-1</sup>程度、なかんずく5000~20000sec<sup>-1</sup>程度である。

#### 【0044】

押出発泡法によって製造される一次予備発泡粒子の結晶化度は、後述するように汎用の発泡成形機を使用して、通常の成形条件で発泡成形した際に、粒子同士の融着性にすぐれた、機械的強度の高い発泡成形体を得ることを考慮するとおよそ 9% 以下程度であるのが好ましい。

また、一次あるいは二次予備発泡粒子をつくる際に、まだ余熱をもっている粒子同士が合着しやすくなるのを防止するためには、上記結晶化度は、およそ 1% 以上であるのが好ましい。

【0045】

なお一次予備発泡粒子の結晶化度は、上記の範囲内でもとくに 1~7% 程度であるのが好ましく、1~6% 程度であるのがさらに好ましい。

結晶化度(%)は、示差走査熱量計(DSC)を使用して、日本工業規格 J I S K 7 1 2 1 所載の測定方法に準じて測定した冷結晶化熱量と融解熱量とから、次式によって求められる。

【0046】

【数 1】

$$\text{結晶化度 (\%)} = \frac{\text{モルあたりの融解熱量} - \text{モルあたりの冷結晶化熱量}}{\text{完全結晶 P E T のモルあたりの融解熱量}} \times 100$$

【0047】

なお式中の、完全結晶 P E T のモルあたりの融解熱量は、高分子データハンドブック【培風館発行】の記載から 26.9 k J とする。

具体的には、測定試料としての所定量の一次予備発泡粒子を D S C の測定容器に充てんして、10℃/分の昇温速度で昇温しながら冷結晶化熱量と融解熱量とを測定し、その測定結果から、上記式に基づいて一次予備発泡粒子の結晶化度が求められる。

【0048】

また、一次予備発泡粒子の大きさは、平均粒径で表しておよそ 0.5~5 mm 程度が好ましい。

最終的に、型内発泡成形に使用する予備発泡粒子の、すなわち一次予備発泡粒



子を再発泡させずに直接使用する場合は当該一次予備発泡粒子の、また再発泡させた二次予備発泡粒子を使用する場合は当該二次予備発泡粒子の連続気泡率は、前記のように5～35%である必要がある。連続気泡率がこの範囲内である予備発泡粒子は発泡力にすぐれており、前記のように型内発泡成形時に良好に発泡する上、型内発泡成形後の型出し時に大きく熱収縮しない、良好な発泡成形体を製造しうるものとなる。なお連続気泡率は、上記の範囲内でもとくに30%以下であるのが好ましい。

【0049】

予備発泡粒子には、いろいろな添加剤を添加してもよい。

添加剤としては、発泡剤、気泡調整剤、難燃剤、帯電防止剤、着色剤などがあげられる。

本発明で利用できる発泡剤としては、大別すると、熱可塑性ポリエステル系樹脂の軟化点以上の温度で分解してガスを発生する固体化合物、加熱すると熱可塑性ポリエステル系樹脂内で気化する液体、加圧下で熱可塑性ポリエステル系樹脂に溶解させ得る不活性な気体などに分類されるが、このいずれを用いてもよい。

【0050】

このうち固体化合物としては、たとえばアソジカルボンアミド、ジニトロソベンタメチレンテトラミン、ヒドラゾルジカルボンアミド、重炭酸ナトリウムなどがあげられる。また気化する液体としては、たとえばプロパン、n-ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、ヘキサンのような飽和脂肪族炭化水素、ベンゼン、キシレン、トルエンのような芳香族炭化水素、塩化メチル、フレオン（登録商標）のようなハロゲン化炭化水素、ジメチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテルのようなエーテル化合物などがあげられる。さらに不活性な気体としては、たとえば二酸化炭素、窒素などがあげられる。

【0051】

なお予備発泡粒子を、前述したように押出機を用いて高压熔融下、発泡剤と混合し、押し出して予備発泡させたのち、切断して熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子を製造する場合には、押出機の口金から押し出された瞬間に気化して熔融樹脂を発泡させるとともに、当該熔融樹脂の熱を奪う発泡剤、たとえば飽和

脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素などを使用するのが好ましい。これらの発泡剤は、溶融した熱可塑性ポリエステル系樹脂を冷却する作用をし、予備発泡粒子の結晶化度を低く抑える効果があるため好ましい。

【 0 0 5 2 】

また予備発泡粒子には、熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶性や結晶化の速度に大きな影響を及ぼさない範囲で、たとえばポリプロピレン系樹脂などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系などの熱可塑性エラストマー、ポリカーボネート、アイオノマーなどを添加してもよい。

〈熱可塑性ポリエステル系樹脂〉

上記本発明の予備発泡粒子を形成するための熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、前記 P E T に代表される、従来公知の種々の熱可塑性ポリエステル系樹脂が、いずれも使用可能である。

【 0 0 5 3 】

ただし、上記 P E T などの従来の熱可塑性ポリエステル系樹脂は、先に述べたように一般にガスバリアー性が高く、発泡剤を含浸するのに多大な時間を要するために、樹脂に発泡剤を含浸させ〔含浸工程〕、ついで加熱して予備発泡させるとともに、粒子化して予備発泡粒子を得たのち〔一次発泡工程〕、この予備発泡粒子を型内に充てんし、加熱膨張させて発泡成形〔型内（二次）発泡工程〕する従来の発泡成形方法によって発泡成形体を製造したのでは時間、コストおよび手間がかかるおそれがある。

【 0 0 5 4 】

さらに上記従来の熱可塑性ポリエステル系樹脂は加熱によって結晶化しやすい、すなわち結晶化の速度が速いために、上記含浸時や予備発泡時の加熱によって予備発泡粒子の結晶化度が過度に高くなって、型内発泡成形時に発泡粒同士の発泡融着性の低下をまねくという問題もある。

このため、とくに汎用の発泡成形機を使用して、たとえばスチームのゲージ圧が  $5 \text{ kg/cm}^2$  (0.49 MPa) 以下といった通常の成形条件で発泡成形したのでは、耐熱性にすぐれた発泡成形体を得られるものの、発泡粒同士が高い融着率でもって良好に融着、一体化した、強度にすぐれた発泡成形体を製造するこ

とはできない。

【0055】

PETなどの従来の熱可塑性ポリエステル系樹脂を用いて、高い融着率を有する発泡成形体を製造するには、たとえば多量のスチームを型内に均一に供給できるなどの特殊な機能を付与した特殊な発泡成形機を用いて、ゲージ圧が $5\text{ kg/cm}^2$  ( $0.49\text{ MPa}$ )を超えるような特殊な成形条件で成形を行う必要を生じる。

【0056】

しかしながらこのような特殊な成形条件ゆえに、製造される発泡成形体は、たとえば40%を超えるような、過度に結晶化度の高いものとなってしまう、脆くなってかえって強度が低下してしまうおそれがある。

それゆえ本発明においては、上記熱可塑性ポリエステル系樹脂として、とくにその結晶化の速度が抑制されたものを使用するのが好ましい。

【0057】

すなわち結晶化の速度が抑制された熱可塑性ポリエステル系樹脂は、従来のPETなどと比べて、たとえ加熱によって高温にさらされても、予備発泡粒子の結晶化度が過度に高くなることなく、型内発泡成形時の発泡融着性が著しく低くなることが防止される。

したがって型内発泡成形時の発泡融着性にすぐれ、かつ機械的強度にもすぐれた発泡成形体を、特殊な発泡成形機を使用することなく、汎用の発泡成形機を使用した通常の成形条件によって、容易に製造することが可能となる。

【0058】

熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化の速度は、先に述べた結晶化度の測定と同様に、示差走査熱量計(DSC)を使用して、日本工業規格JIS K7121所載の測定方法に準じて測定した樹脂の結晶化のピーク温度(昇温時に結晶化が起こるピークの温度)によって評価することができる。すなわち結晶化のピーク温度が高いほど樹脂は、結晶化を促進させるのに多量の熱を必要とする、つまり結晶化の速度が遅いと言える。

【0059】

具体的には、測定試料としての所定量の熱可塑性ポリエステル系樹脂をDSCの測定容器に充てんして、10℃/分の昇温速度で昇温しながら、上記結晶化ピーク温度が測定される。

このようにして測定された熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶化ピーク温度の範囲がおよそ130℃以上であれば、前記のように結晶化の速度が抑制された、好適な熱可塑性ポリエステル系樹脂であるといえる。

【0060】

なお結晶化ピーク温度は、上記の範囲内でもとくに180℃以下であるのが好ましい。結晶化ピーク温度が180℃を超えた場合には、樹脂のガラス転移点が高くなるために型内発泡成形の条件幅が狭くなって却って成形が容易でなくなる上、型内発泡成形時に、成形体の表面に収縮が発生しやすくなって外觀の良好な発泡成形体を得られないという問題を生じるおそれもある。また、製造された発泡成形体が脆くなってしまうという問題も生じうる。

【0061】

なお上記各特性のバランスを考慮して、良好な予備発泡粒子、ならびに良好な発泡成形体を製造することを考慮すると、熱可塑性ポリエステル系樹脂のピーク温度は、上記の範囲内でもとくに132～175℃程度であるのが好ましく、135～170℃程度であるのがさらに好ましい。

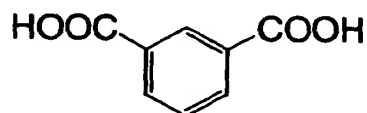
かかる特性を満足する熱可塑性ポリエステル系樹脂としては、これに限定されないがたとえば、その全成分中に、イソフタル酸、およびシクロヘキサンジメタノールからなる群より選ばれた少なくとも1種の成分を、総量で0.5～10重量%の範囲で含有するものがあげられる。

【0062】

すなわち、ジカルボン酸として、式(1)：

【0063】

【化1】



(1)

【0064】

で表されるイソフタル酸を使用するか、あるいはジオールとしてシクロヘキサンジメタノールを使用するか、またはこの両者を併用するとともに、いずれか一方を単独で使用する場合はその単独での含有割合を、また両者を併用する場合はその合計の含有割合を、それぞれ全成分中の、0.5～10重量%の範囲内とした上記の熱可塑性ポリエステル系樹脂は、イソフタル酸および／またはシクロヘキサンジメタノールの持つ、樹脂の結晶化を抑制する作用によって、結晶化ピーク温度が130～180℃の範囲内となるため、前記のような種々の問題を生じない良好な発泡成形体を製造することが可能となる。

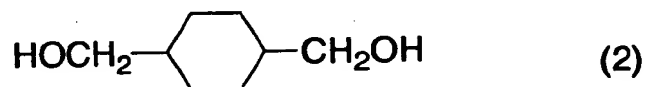
【0065】

なおイソフタル酸および／またはシクロヘキサンジメタノールの含有割合は、上記各特性のバランスを考慮して、良好な予備発泡粒子、ならびに良好な発泡成形体を製造することを考慮すると、上記の範囲内でもとくに0.6～9.5重量%程度であるのが好ましく、0.7～9重量%程度であるのがさらに好ましい。

上記のうちシクロヘキサンジメタノールとしては、基本的に、2つのメタノール部分がそれぞれシクロヘキサン環の1位と4位に置換した、式(2)：

【0066】

【化2】



【0067】

で表される1,4-シクロヘキサンジメタノールが使用されるが、2つのメタノール部分がシクロヘキサン環の他の位置に置換した異性体も、少量であれば併用可能である。

上記イソフタル酸、およびシクロヘキサンジメタノールとともに熱可塑性ポリエステル系樹脂を構成する他の成分のうちジカルボン酸としては、たとえばテレフタル酸やフタル酸などがあげられる。

【0068】

またジオール成分としては、たとえばエチレングリコール、 $\alpha$ -ブチレングリコール（1，2-ブタンジオール）、 $\beta$ -ブチレングリコール（1，3-ブタンジオール）、テトラメチレングリコール（1，4-ブタンジオール）、2，3-ブチレングリコール（2，3-ブタンジオール）、ネオペンチルグリコールなどがあげられる。

【0069】

また熱可塑性ポリエステル系樹脂の原料には、上記の各成分に加えて、たとえば酸成分として、トリメリット酸などのトリカルボン酸、ピロメリット酸などのテトラカルボン酸などの、三価以上の多価カルボン酸やその無水物、あるいはアルコール成分として、グリセリンなどのトリオール、ペンタエリスリトールなどのテトラオールなどの、三価以上の多価アルコールなどを、前述した、熱可塑性ポリエステル系樹脂の結晶性や結晶化の速度などに影響を及ぼさない範囲で少量、含有させてもよい。

【0070】

上記の熱可塑性ポリエステル系樹脂は、上記の各成分を所定の割合、つまり前記のようにイソフタル酸および／またはシクロヘキサンジメタノールを、総量で0.5～10重量%の範囲で含有した原料を、従来同様に重縮合反応させることによって製造される。

また上記熱可塑性ポリエステル系樹脂は、イソフタル酸および／またはシクロヘキサンジメタノールの含有割合の異なる2種以上の熱可塑性ポリエステル系樹脂を、その全成分中に占めるイソフタル酸および／またはシクロヘキサンジメタノールの含有割合が、総量で0.5～10重量%の範囲内となるように配合し、たとえば押出機などを用いて、加熱下で溶融、混合することによっても製造できる。

【0071】

この方法によれば、予備発泡粒子の製造段階で、イソフタル酸および／またはシクロヘキサンジメタノールの含有割合の異なる2種以上の熱可塑性ポリエステル系樹脂の配合割合を変更するだけで、製造された予備発泡粒子における上記両成分の含有割合を調整できる。このため、樹脂の合成段階で両成分の含有割合を

調整する場合に比べて調整作業を簡略化でき、仕様の変更などに柔軟に対応できるようにするという利点がある。

【0072】

また、たとえば配合する熱可塑性ポリエステル系樹脂の1種として、使用済みのペットボトルなどから回収、再生した材料などを使用することにより、資源の有効な再利用化とゴミの減量化、ならびに予備発泡粒子の低コスト化を図ることが可能となるという利点もある。

なお上記の方法においては、2種以上の熱可塑性ポリエステル系樹脂間でのエステル交換反応により各樹脂がアロイ化して均一な熱可塑性ポリエステル系樹脂となるように、加熱下で十分に溶融、混合してやるのが好ましい。

【0073】

なお予備発泡粒子を、前述したように押出機などを用いて、高圧溶融下、発泡剤と混合したのち予備発泡させ、ついで切断して製造する場合には、上記のように2種以上の樹脂の溶融、混合による均一な熱可塑性ポリエステル系樹脂の作製を、発泡剤の混合に先だって上記の押出機中で行い、ついで連続して、上記の製造方法を実施するのが、効率的であり好ましい。

【0074】

ただし、あらかじめ別の装置を用いて2種以上の樹脂を溶融、混合して作製しておいた均一な熱可塑性ポリエステル系樹脂を押出機に投入して、上記の製造方法により予備発泡粒子を製造しても構わない。

なお本発明で使用する熱可塑性ポリエステル系樹脂は、予備発泡粒子を製造する際の溶融、混合性や、製造された予備発泡粒子を用いて、型内発泡成形によって発泡成形体を製造する際の成形性などを考慮すると、その固有粘度（測定温度：35℃、溶媒：オルソクロロフェノール）が0.6～1.5程度であるのが好ましい。

〈発泡成形体〉

予備発泡粒子を用いて本発明の発泡成形体を製造する方法としては、閉鎖しうるが密閉し得ない金型に予備発泡粒子を充てんし、さらに加熱媒体としてスチームを導入して型内発泡成形する方法が好ましい。

【0075】

このときの加熱媒体としては、スチーム以外にも熱風やオイルなどを使用することができるが、効率的に成形を行う上ではスチームが最も有効である。

成形した発泡成形体は、十分に冷却したのち型出しするのが理想的であるが、本発明によれば、前記のように予備発泡粒子の連続気泡率を高めることで、発泡成形体の、型出し時の熱収縮を抑制しているため、発泡成形後に直ちに型出ししてもよく、発泡成形体の生産性を向上できるという利点がある。

【0076】

スチームで型内発泡成形する場合には、前述したように汎用の発泡成形機を使用して、通常の成形条件で発泡成形すればよい。すなわち予備発泡粒子を金型へ充てんした後、まず低圧〔たとえばゲージ圧  $0.2 \text{ kg/cm}^2$  ( $0.02 \text{ MPa}$ ) 程度〕で一定時間、スチームを金型内へ吹き込んで、粒子間のエアーを外部へ排出する。ついで、吹き込むスチームの圧を昇圧〔たとえば  $0.6 \text{ kg/cm}^2$  ( $0.06 \text{ MPa}$ ) 程度〕して、予備発泡粒子を二次発泡させるとともに粒子同士を融着せしめて発泡成形体とすることができる。

【0077】

また予備発泡粒子を、あらかじめ密閉容器に入れて、炭酸ガス、窒素、ヘリウム等の不活性ガスを圧入した後、金型での型内発泡成形に使用する直前まで、圧入したガスの雰囲気下に保持することで、予備発泡粒子の、金型での型内発泡成形時の膨張力をより大きくして、良好な発泡成形体を得ることもできる。

かくして得られた発泡成形体の密度は、当該発泡成形体の用途に応じて適宜、設定できるが、本発明によれば、前述したように密度が  $0.01 \sim 0.1 \text{ g/cm}^3$  といった軽量の発泡成形体を、型出し時に熱収縮させることなく製造することができる。

【0078】

また発泡成形体における、寸法安定性の基準となる収縮率は、一般に広く使用されている発泡ポリスチレン成形体の収縮率を基準とする。その収縮率は2%以下、とくに1.5%以下、なかんずく1%以下であるのが好ましく、収縮率がこの範囲で、すぐれた寸法安定性を示すといえる。



上記発泡成形体における、粒子同士の融着性の基準となる融着率は40%以上、とくに50%以上、なかなずく60%以上であるのが好ましく、融着率がこの範囲で、格別にすぐれた融着率を示すといえる。

#### 【0079】

また発泡成形体を、とくに耐熱性が求められる用途に使用する際には、その結晶化度を15%以上とすることが好ましく、20~40%とすることがさらに好ましい。

発泡成形体は、使用後、予備発泡粒子などとして再利用することが可能である。使用済みの発泡成形体をこのように再利用することにより、資源の有効な再利用化とゴミの減量化に貢献できるとともに、発泡成形体の低コスト化を図ることもできる。

#### 【0080】

##### 【実施例】

以下、実施例、比較例をあげて、この発明のすぐれている点を具体的に説明する。

なお、使用した熱可塑性ポリエステル系樹脂における結晶化ピーク温度、ならびに予備発泡粒子の結晶化度は、いずれも前述したように日本工業規格 J I S K 7 1 2 1 所載の測定方法に準じて測定した結果より求めた。

#### 【0081】

また、イソフタル酸および／またはシクロヘキサジメタノールの含有割合は、それぞれ下記の方法で測定した。

##### イソフタル酸の含有割合の測定

試料約100mgを耐圧テフロン容器中に秤量後、和光純薬工業社製の吸光分析用ジメチルスルホキシド10mlと、5N水酸化ナトリウムメタノール溶液6mlとを加えたのち、上記耐圧テフロン容器をSUS製の耐圧加熱容器に入れて確実に密閉後、100℃で15時間加熱した。

#### 【0082】

つぎに、加熱後の耐圧加熱容器を室温冷却し、完全に冷却した状態で、耐圧テフロン容器を取り出し、内容物を200mlビーカーに移して150ml程度ま

で蒸留水を加えた。

つぎに、内容物が完全に溶解したことを確認後、塩酸にて pH 6.5～7.5 に中和し、中和後 200 ml までメスアップしたものをさらに蒸留水で 10 倍に希釈して試料溶液とした。

【0083】

つぎにこの試料溶液と、イソフタル酸標準溶液とを用いて、高速液体クロマトグラフ (HPLC) 装置にて下記の条件で測定を行った。イソフタル酸標準溶液としては、東京化成工業社製のイソフタル酸試薬を蒸留水で溶解したものを使用した。

装置: Waters HPLC LC-module 1

カラム: GL 社製 Inertsil ODS-2 5  $\mu$ m (4.6  $\times$  250 )

カラム温度: 常温

ポンプ温度: 常温

移動相: 0.1% リン酸 / アセトニトリル = 80 / 20

流速: 0.5 ml / min

分析時間: 50 分

注入量: 50  $\mu$ l

検出波長: 210 nm

つぎに、標準溶液から得たイソフタル酸のピーク面積を X 軸に、濃度を Y 軸にとって検量線を作成し、得られた検量線を使用して、試料溶液中のイソフタル酸の濃度 ( $\mu$ g / ml) を算出した。

【0084】

そして上記濃度から、次式を使用して熱可塑性ポリエステル系樹脂中のイソフタル酸 (IPA) の含有割合 (重量%) を計算した。

【0085】

【数 2】

$$\text{IPAの含有割合 (重量\%)} = \frac{\text{IPAの濃度 (}\mu\text{g/ml)}}{\text{試料重量 (mg)}} \times 200$$

【0086】

シクロヘキサンジメタノールの含有割合の測定

試料約 100 mg を耐圧テフロン容器中に秤量後、和光純薬工業社製の吸光分析用ジメチルスルホキシド 10 ml と、5 N 水酸化ナトリウム-メタノール溶液 6 ml とを加えたのち、上記耐圧テフロン容器を SUS 製の耐圧加熱容器に入れて確実に密閉後、100℃で15時間加熱した。

【0087】

つぎに、加熱後の耐圧加熱容器を室温冷却し、完全に冷却した状態で、耐圧テフロン容器を取り出し、内容物を 100 ml ビーカーに移して 70 ml 程度まで特級試薬メタノールを加えた。

つぎに、内容物が完全に溶解したことを確認後、塩酸にて pH 6.5~7.5 に中和し、中和後 100 ml までメスアップしたものを特級試薬アセトンで 10 倍に希釈して試料溶液とした。

【0088】

つぎにこの試料溶液と、シクロヘキサンジメタノール標準溶液とを、それぞれ別個に 10 ml 遠沈管中に採取し、遠心分離しながら溶媒を蒸発乾固させたのち、東京化成工業社製の TMS 化剤 0.2 ml を加えて 60℃で1時間、加熱した。

そして加熱後の液を、ガスクロマトグラフ (GC) 装置を用いて、下記の条件で測定した。

【0089】

装置: Perkin Elmer GC AutoSystem

カラム: DB-5 (0.25 mm  $\phi$   $\times$  30 m  $\times$  0.25  $\mu$ m)

オープン温度: 100℃ (2分間) ~ R1 ~ 200℃ ~ R2 ~ 320℃ (5分間)

昇温速度：R1 = 10℃/分、R2 = 40℃/分

分析時間：20分間

注入温度：300℃

検出器：FID (300℃)

ガス圧力：18 psi

つぎに、標準溶液から得たシクロヘキサンジメタノールのTMS化物のピーク面積をX軸に、濃度をY軸にとって検量線を作成し、得られた検量線を使用して、試料溶液中のシクロヘキサンジメタノールの濃度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ ) を算出した。

【0090】

そして上記濃度から、次式を使用して熱可塑性ポリエステル系樹脂中のシクロヘキサンジメタノール (CHDM) の含有割合 (重量%) を計算した。

【0091】

【数3】

$$\text{CHDMの含有割合 (重量\%)} = \frac{\text{CHDMの濃度 } (\mu\text{g}/\text{ml})}{\text{試料重量 (mg)}} \times 100$$

【0092】

また予備発泡粒子の高密度、連続気泡率、平均気泡径、および予備発泡粒子に使用した樹脂の溶融張力は、それぞれ下記の方法で測定した。

高密度の測定

日本工業規格 JIS K 6767 に所載の方法に準拠して、次式により、予備発泡粒子の高密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) を求めた。

【0093】

【数4】

$$\text{高密度 } (\text{g}/\text{cm}^3) = \frac{\text{発泡体の重量 (g)}}{\text{発泡体の嵩体積 } (\text{cm}^3)}$$

【0094】

連続気泡率の測定

下記(1)～(3)の各試験を行って、予備発泡粒子の連続気泡率(%)を求めた。

(1) 予備発泡粒子の重量および体積測定

空気比較式比重計(東京サイエンス社製 1000型)の試料カップに約80%程度入る予備発泡粒子の重量をあらかじめ測定した〔発泡粒子重量A(g)〕

【0095】

つぎに発泡粒子をカップに入れ、そのカップを上記の比重計にセットし、1-1/2-1気圧法によって体積を測定した〔発泡粒子の体積B(cm<sup>3</sup>)〕。

(2) 予備発泡粒子の見かけ体積測定

電子天秤(大和製衡社製 HB3000)の計量皿を取り外して、その取り付け金具に金網製の容器を吊した状態で、上記容器を水中に浸漬して、水中での容器の重量を測定した〔水中での容器重量C(g)〕。

【0096】

つぎに同容器に上記(1)で測定した予備発泡粒子の全量を入れ、同様にして水中に浸漬した状態で、容器と予備発泡粒子の合計の重量を測定した〔水中での合計重量D(g)〕。

そして次式により、発泡粒子の見かけ体積E(cm<sup>3</sup>)を求めた。なお水1gは体積1cm<sup>3</sup>として換算した。

【0097】

$$E = A + (C - D)$$

(3) 連続気泡率

上記(1)(2)の結果から、次式により連続気泡率[%]を求めた。

$$\text{連続気泡率}(\%) = (E - B) \times 100 / E$$

平均気泡径の測定

平均気泡径は、ASTM D2842-69に準拠して求めた樹脂の流れ方向(MD)、幅方向(TD)、および厚み方向(VD)の各平均気泡径を相加平均して求めた。

【0098】

溶融張力の測定

溶融張力は、押出機において予備発泡粒子をつくる条件をそのまま維持しつつ、発泡剤の注入を止めた条件で作製した非発泡のペレットを用いて測定した。なお非発泡ペレットは、110℃の真空乾燥機に入れて24時間、減圧乾燥することで含有水分を除去したのち、測定に供した。

【0099】

測定装置：キャピログラフ PMD-C（（株）東洋精機製作所）

温度：270℃

予熱時間：5分

キャピラリー形状：（直径）1.0mm、（長さ）20mm、（流入角度）90度

押出速度：30mm/min（切断速度364.8sec<sup>-1</sup>）

引取速度：100mm/min

さらに発泡成形体の融着率を下記の方法で測定するとともに、熱収縮および外観を下記の方法で評価した。

【0100】

融着率の測定

発泡成形体を折り曲げて厚み方向に破断させたのち、破断面に存在する全ての発泡粒子の個数と、そのうち粒子自体が材料破壊した発泡粒子の個数とを計数した。そして次式により、粒子同士の融着性の基準となる融着率（%）を求めた。

【0101】

【数5】

$$\text{融着率（\%）} = \frac{\text{材料破壊した発泡粒子の個数}}{\text{破断面に存在する全ての発泡粒子の個数}} \times 100$$

【0102】

熱収縮の評価

金型の、発泡成形体の厚み方向の間隔 $T_1$ と、型出し時の発泡成形体の、同方向（厚み方向）の寸法 $T_2$ とから、下記式によって型出し時の熱収縮率（%）を求めて、当該熱収縮率が2%以下であったものを○（熱収縮なし）、2%を超え

たものを×（熱収縮あり）として評価した。

【0103】

型出し時の熱収縮率（％）＝ $(T_1 - T_2) \times 100 / T_1$

外観の評価

発泡成形体の外観を目視にて観察して、荒れやシワなどのない良好なものを○（外観良好）、荒れやシワなどが見られたものを×（外観不良）として評価した。

【0104】

実施例 1

エチレングリコールと、イソフタル酸およびテレフタル酸とを重縮合反応させて合成された熱可塑性ポリエステル系樹脂〔イソフタル酸の含有割合：1.8重量％、1,4-シクロヘキサジメタノールの含有割合：0重量％、結晶化ピーク温度：135.4℃、IV値：0.82〕100重量部と、溶融張力改質剤としてのピロメリット酸二無水物0.15重量部と、改質助剤としての炭酸ナトリウム0.03重量部とを押出機〔口径：65mm、L/D比：35〕に投入し、バレル温度270～280℃の条件で溶融、混合しながら、バレルの途中に接続した圧入管から、発泡剤としてのブタン（n-ブタン/イソブタン＝7/3）を、混合物に対して1.1重量％の割合で圧入した。

【0105】

つぎに、溶融状態の混合物を、バレルの先端に接続したマルチノズル金型〔直線上に、直径0.8mmのノズルが15個、配置されたもの〕の、各ノズルから、せん断速度10,438 sec<sup>-1</sup>（溶融樹脂密度：1.2 g/cm<sup>3</sup>）で押出して予備発泡させたのち、直ちに冷却水槽で冷却した。

そして、冷却されたストランド状の発泡体を十分に水切りしたのち、ペレタイザーを用いて小粒状に切断して一次予備発泡粒子を製造した。

【0106】

得られた一次予備発泡粒子の嵩密度は0.14 g/cm<sup>3</sup>、粒径は2.0～3.0mm、結晶化度は4.8％、平均気泡径は0.43mmであった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は1.33gであった。

つぎにこの一次予備発泡粒子を密閉容器に入れ、炭酸ガスを $0.49\text{MPa}$ の圧力で圧入して2時間保持した後、密閉容器から取り出し、かく拌羽根のついた乾燥機によって熱風（熱風吹き出し温度 $68^{\circ}\text{C}$ ）で加熱して再発泡させた。

## 【0107】

得られた二次予備発泡粒子の連続気泡率は $11.4\%$ 、嵩密度は $0.060\text{g}/\text{cm}^3$ であって、一次予備発泡粒子が十分な再発泡性を有していたことが確認された。

つぎに、上記の二次予備発泡粒子を密閉容器に入れ、炭酸ガスを $0.49\text{MPa}$ の圧力で圧入して4時間保持したのち、密閉容器から取り出した二次予備発泡粒子 $144\text{g}$ を直ちに、内法寸法 $300\text{mm}\times 400\text{mm}\times 20\text{mm}$ の金型内に充てんして型締めし、この型内に、ゲージ圧 $0.02\text{MPa}$ のスチームを10秒間、ついでゲージ圧 $0.06\text{MPa}$ のスチームを20秒間、導入して二次予備発泡粒子を加熱膨張させると同時に融着させた。

## 【0108】

そしてこの状態で120秒間、保熱したのち水冷して発泡成形体を製造した。

得られた発泡成形体の密度は $0.06\text{g}/\text{cm}^3$ 、熱収縮率は $0.8\%$ でほとんど熱収縮していないことが確認された。また、発泡成形体の融着率は $85\%$ と良好な融着性を示した。

## 実施例 2

熱可塑性ポリエステル系樹脂として、エチレングリコールと1,4-シクロヘキサンジメタノールとテレフタル酸とを重縮合反応させて合成された熱可塑性ポリエステル系樹脂〔イソフタル酸の含有割合： $0$ 重量%、1,4-シクロヘキサンジメタノールの含有割合： $0.9$ 重量%、結晶化ピーク温度： $136.7^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{IV}$ 値： $0.80$ 〕 $100$ 重量部を使用するとともに、ピロメリット酸二無水物の添加量を $0.20$ 重量部、型内発泡成形時の二次予備粒子の充てん量を $161\text{g}$ としたこと以外は実施例1と同様にして、一次予備発泡粒子、二次予備発泡粒子、および発泡成形体を製造した。

## 【0109】

得られた一次予備発泡粒子の嵩密度は $0.14\text{g}/\text{cm}^3$ 、粒径は $2.0\sim 3$



0 mm、結晶化度は2.7%、平均気泡径は0.51 mmであった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は1.15 gであった。

また二次予備発泡粒子の連続気泡率は20.9%、嵩密度は $0.067 \text{ g/cm}^3$ であって、一次予備発泡粒子が十分な再発泡性を有していたことが確認された。

#### 【0110】

さらに発泡成形体の密度は $0.067 \text{ g/cm}^3$ 、熱収縮率は0.9%でほとんど熱収縮していないことが確認された。また、発泡成形体の融着率は80%と良好な融着性を示した。

#### 実施例 3

熱可塑性ポリエステル系樹脂として、エチレングリコールとイソフタル酸とテレフタル酸とを重縮合反応させて合成された熱可塑性ポリエステル系樹脂〔イソフタル酸の含有割合：7.3重量%、1,4-シクロヘキサジメタノールの含有割合：0重量%、結晶化ピーク温度：153.9℃、IV値：0.72〕100重量部を使用するとともに、発泡剤としてのブタン（ $n$ -ブタン/イソブタン = 7/3）の圧入量を、上記樹脂に対して1.4重量%、ピロメリット酸二無水物の添加量を0.25重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、一次予備発泡粒子、二次予備発泡粒子、および発泡成形体を製造した。

#### 【0111】

得られた一次予備発泡粒子の嵩密度は $0.11 \text{ g/cm}^3$ 、粒径は2.2~3.0 mm、結晶化度は3.2%、平均気泡径は0.47 mmであった。また一次予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は1.21 gであった。

また二次予備発泡粒子の連続気泡率は15.2%、嵩密度は $0.055 \text{ g/cm}^3$ であって、一次予備発泡粒子が十分な再発泡性を有していたことが確認された。

#### 【0112】

さらに発泡成形体の密度は $0.055 \text{ g/cm}^3$ 、熱収縮率は0.9%でほとんど熱収縮していないことが確認された。また、発泡成形体の融着率は94%と良好な融着性を示した。

# 比較例 1

ブタン（ $n$ -ブタン/イソブタン=7/3）の圧入量を、樹脂に対して1.0重量%、ピロメリット酸二無水物の添加量を0.35重量部とした以外は実施例1と同様にして、一次予備発泡粒子、二次予備発泡粒子、および発泡成形体を製造した。

## 【0113】

得られた一次予備発泡粒子の嵩密度は $0.16\text{ g/cm}^3$ 、粒径は2.0~3.0mm、結晶化度は4.9%、平均気泡径は0.30mmであった。また予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は5.07gであった。

また予備発泡粒子の表面を観察したところ、フラクチャーが発生して荒れているのが確認された。

## 【0114】

この予備発泡粒子を使用して、実施例1と同様にして二次予備発泡粒子を製造したところ、その連続気泡率は3.2%、嵩密度は $0.060\text{ g/cm}^3$ であって、一次予備発泡粒子が十分な再発泡性を有していたことが確認されたが、表面の荒れは改善されなかった。

さらにこの二次予備発泡粒子144gを用いて、実施例1と同様にして型内発泡成形させて得た発泡成形体の密度は $0.060\text{ g/cm}^3$ 、融着率は86%と良好な融着性を示したが、熱収縮率は3.0%であって、大きく熱収縮しているのが確認された。また、発泡成形体の外観は予備発泡粒子の表面荒れがそのまま残った悪いものであった。

## 【0115】

# 比較例 2

ピロメリット酸二無水物の添加量を0.04重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、一次予備発泡粒子、二次予備発泡粒子、および発泡成形体を製造した。

得られた一次予備発泡粒子の嵩密度は $0.40\text{ g/cm}^3$ 、粒径は2.0~3.0mm、結晶化度は4.8%、平均気泡径は1.1mmであった。また一次予備発泡粒子を形成する樹脂の溶融張力は0.27gであった。

【0 1 1 6】

また二次予備発泡粒子の連続気泡率は 5 6 . 7 %、嵩密度は 0 . 3 9 g / c m<sup>3</sup>であって、一次予備発泡粒子が十分な再発泡性を有していなかったことが確認された。

さらにこの二次予備発泡粒子 9 3 6 g を使用して、実施例 1 と同様にして型内発泡成形したが、二次予備発泡粒子は全く融着しておらず、発泡成形体は金型から取り出す途中でくずれてしまった。

【0 1 1 7】

以上の結果を表 1 にまとめた。

【0 1 1 8】

【表 1】

	樹脂		一次予備発泡粒子			二次予備発泡粒子		発泡成形体		
	IPA 量 (%)	CHDM 量 (%)	溶融張力 (g)	嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	平均 気泡径 (mm)	嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	連続 気泡率 (%)	融着率 (%)	収縮	外観
実施例 1	1.8	0	1.33	0.14	0.43	0.060	11.4	85	○	○
実施例 2	0	0.9	1.15	0.14	0.51	0.067	20.9	80	○	○
実施例 3	7.3	0	1.21	0.11	0.47	0.055	15.2	94	○	○
比較例 1	1.8	0	5.07	0.16	0.30	0.060	3.2	86	×	×
比較例 2	1.8	0	0.27	0.40	1.10	0.39	56.7	0	—	—

【0 1 1 9】

【発明の効果】

以上、詳述したように本発明によれば、型出し時の熱収縮が小さいために種々の問題を生じない良好な発泡成形体を製造できる熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子と、その効率的な製造方法と、上記予備発泡粒子を使用して製造された、型出し時の熱収縮が小さい上、密度が小さくて軽量の発泡成形体とが得られる。

【0 1 2 0】

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 型出し時の熱収縮が小さいために種々の問題を生じない良好な発泡成形体を製造できる熱可塑性ポリエステル系樹脂予備発泡粒子と、その効率的な製造方法と、上記予備発泡粒子を使用して製造された、型出し時の熱収縮が小さい上、密度が小さくて軽量の発泡成形体とを提供する。

【解決手段】 予備発泡粒子は、溶融張力が0.7～3 gに調整された熱可塑性ポリエステル系樹脂にて形成され、その連続気泡率が5～35%である。製造方法は、上記のように溶融張力が0.7～3 gに調整された樹脂を高圧溶融下、発泡剤と混合して予備発泡させたのち切断する。発泡成形体は、上記予備発泡粒子を型内発泡成形して製造され、密度が0.01～0.1 g/cm<sup>3</sup>である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002440]

1. 変更年月日	1995年 8月10日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪市北区西天満二丁目4番4号
氏 名	積水化成品工業株式会社

2  
3  
4  
5

6  
7  
8  
9